

DERWENT-ACC-NO: 1998-245710

DERWENT-WEEK: 199822

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water-based metallic glossy colour ink composition - comprises pearl pigment, colouring material, polysaccharide gum, cyclodextrin, polyoxyethylene

mono:ether phosphate type surfactant, hardly volatile and water soluble organic

solvent, and water

PATENT-ASSIGNEE: PILOT INK CO LTD (PILO)

PRIORITY-DATA: 1996JP-0253885 (September 3, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 10077438 A	March 24, 1998	N/A	006 C09D 011/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP10077438A	N/A	1996JP-0253885	September 3, 1996

INT-CL (IPC): C09D011/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP10077438A

BASIC-ABSTRACT: Water-born metallic glossy colour ink compsn. for ball point pen comprises (1) pearl pigment, (2) a colouring material, (3) a water-born gum of polysaccharide, (4) cyclodextrin, (5) a polyoxyethylene monoether phosphate

type surfactant, (6) a moistening agent of hardly volatile and water soluble organic solvent and (5) water. The ink compsn. comprises 1-10 wt.% (1) pearl pigment, 0.1-10 wt.% (2) colouring material, 0.1-3 wt.% (3) water-born gum of

polysaccharides, 0.5-10 wt.% (4) cyclodextrin, 0.1-5 wt.% (5) polyoxyethylene monoether phosphate type surfactant. (b) : aluminium dust pigment is contained in an amount of 0.1-5 wt.% based on the total compsn.

USE - For direct liquid type ball point pen using a relatively high viscous ink.

ADVANTAGE - The pearl ink which is relatively tending sedimentary is kept its suspended state well even if a ball point pen filled with the ink is left at standing state for long time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A84 G02

CPI-CODES: A03-A00A; A10-E08; A10-E20; A12-D05B; G02-A04A;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77438

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 11/18

識別記号

P U C

P T Z

庁内整理番号

F I

C 0 9 D 11/18

技術表示箇所

P U C

P T Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-253885

(71)出願人 000111890

バイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(22)出願日

平成8年(1996)9月3日

(72)発明者

安藤 孝房

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

バイロットインキ株式会社内

(72)発明者

浅田 勝久

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

バイロットインキ株式会社内

(54)【発明の名称】 ボールペン用性金属光沢色インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 ペンが長期間放置された後、特にスタンド状態(販売店での陳列状態)で放置された後でも、筆記にあたってペン先からスムースなインキ流出が得られ、金属光沢色の筆跡を呈するボールペン用性金属光沢色インキ組成物を得る。

【解決手段】 必須成分として、パール顔料、着色顔料、多糖類からなる水性ガム、サイクリコキストリン、ポリオキシエチレンモノエーテル磷酸エステル系界面活性剤、難揮発性水溶性有機溶剤、及び水を含むインキ組成。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として(イ)パール顔料、(ロ)着色顔料、(ハ)多糖類からなる水性ガム、(ニ)サイクロデキストリン、(ホ)ポリオキシエチレンモノエーテル磷酸エステル系界面活性剤、(ヘ)難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤、及び(ト)水を含有するボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

【請求項2】 全インキ組成中、1重量%乃至10重量%のパール顔料、0.1乃至10重量%の着色顔料、0.1乃至3重量%の多糖類からなる水性ガム、0.5乃至10重量%のサイクロデキストリン、及び0.1乃至5重量%のポリオキシエチレンモノエーテル磷酸エステル系界面活性剤を含む請求項1記載のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

【請求項3】 更に全インキ組成中、0.1乃至5重量%のアルミニウム粉顔料が添加されてなる請求項1又は2記載のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボールペン用水性金属光沢色インキ組成物に関する。インキ吸収体を用いずに軸洞にフリーのインキが収容されていて、軸洞の一端にボールペン体が取り付けられているタイプのいわゆる直液式のボールペンとして、下記の3種の構造のペンが慣用されている。

(1) ペン体と軸洞の間にインキ流出と空気流入のバランスを制御する部材(ペン芯又はインキ貯留部材等と通称されている)が介在されていて、極く低粘度の水性インキが適用されるタイプ。

(2) 軸洞が可撓性の材料で形成されていて、一端にボールペン体がペン体ホルダーを介してか、或いは介さずに直接に嵌着されてなり、筆記に際して可撓性の軸洞を押圧することによりペン先からインキを流出させるタイプ。このタイプのペンは誤字修正用の修正液が収容された修正ペン等の顔料分散系インキに適用されており、軸洞内にはインキと共にインキ攪拌用のボールが混在している。

(3) 一端にボールペン体が取り付けられたパイプ内に高粘度のインキが充填されており、インキ柱の開放端にグリース状のインキ追従体(液栓とも通称されている)が載置されてなる筆記体が軸洞に嵌挿されている、最も一般的なタイプ。本発明は、前記(2)及び(3)のタイプのボールペンでの使用に適した水性金属光沢色インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】パール顔料を用いた筆記具用の水性金属光沢色インキ組成物については、特開平5-117569「水性メタリック調及びパール調インキ組成物」(マーキングペン用)、特開平7-118592「ボールペン用水性金属光沢色インキ」、特開平8-14380

8、143809「水性インキ組成物」(マーキングペン用)等の発明が提案されているが、特開平7-118592記載のインキは前記(3)タイプのボールペンに適用されるためのインキであり、他の3件はマーキングペンに適用されるインキであって、いずれも前記(2)タイプのボールペンでの使用に適したものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記(2)及び(3)のタイプのボールペンでの使用に適した水性金属光沢色インキ組成物を提供しようとするものである。一般に筆記具は、販売店において長期間スタンダード状態で陳列されたものがユーザーに渡るケースが普通であり、従って、前記状態での経時後も即筆記できるか或いは簡単な措置で筆記可能となることが望まれる。一方、パール顔料は比重が大きく、インキビヒクルとの比重差によりインキ中に沈降し易く、沈降した顔料粒子は互いに凝結してハードケーキを生成する。この現象がペン内で進行すると、前記凝結物がペン先のごく狭いインキ通路を塞いだり、或いはペン軸洞の底に固着しするかしてペンを筆記不能にしてしまう。本発明は、ペン内のインキ中にパール顔料を含む顔料類の沈降が抑制され、且つ、沈降してもハードケーキを形成することなく、ペンを普通に振とうしてインキに振動を及ぼすことにより簡単に顔料を再分散させることができ、それにより前記状態での経時後も容易に筆記可能なボールペン用の水性金属光沢色インキ組成物を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物は、必須成分として(イ)パール顔料、(ロ)着色顔料、(ハ)多糖類からなる水溶性ガム、(ニ)サイクロデキストリン、(ホ)ポリオキシエチレンモノエーテル磷酸エステル系界面活性剤、(ヘ)難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤、及び(ト)水を含む組成である。更に所望により、筆跡の反射率を高めてより金属光沢を強調するよう前記必須成分に加えてアルミニウム粉顔料を添加する。以下に用いられる原料成分について説明する。

【0005】パール顔料はマイカ片の表面に酸化チタン、酸化鉄等の金属酸化物やカーボンブラック、有機顔料等の着色剤をコーティングした、虹彩を呈する顔料であり、平均粒子径5~60μmの範囲のものが好適に用いられる。粒子径5μm未満の顔料使用のインキでは低い光沢の筆跡しか得られず、粒子径60μm超の粗大粒子を用いたインキではペン先の毛細管通路で詰まりし易く、ペン先からのインキ流出を悪くする傾向となる。これらパール顔料は全インキ組成中、1乃至10重量%の範囲で用いられる。

【0006】着色顔料はC. I. ピグメントイエロー1, 3, 12, 65, 74, 83, 93, 120, 154、C. I. ピグメントレッド2, 5, 9, 49, 5

3:1, 144, 190, C, I, ピグメントオレンジ17, 36, 40, C, I, ピグメントブルー15, C, I, ピグメントグリーン7, 36等の有機顔料、カーボンブラック、酸化チタン、黄色酸化鉄、チタンイエロー、べんがら、群青、紺青等の無機顔料、アクリル系樹脂粒子を蛍光を発する染料で染着した蛍光顔料等が用いられる。これら着色顔料は界面活性剤及び/又は水溶性樹脂からなる適宜の分散剤により水性媒体中に分散された分散体の形態のものが好適に使用され、全インキ組成中、顔料分0.1乃至10重量%の範囲で用いられる。

【0007】インキの増粘剤兼顔料類の分散安定剤として用いられる多糖類からなる水性ガムとしては、ガーガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、カラジーナンガム、サクシノグリカン等があげられる。これら多糖類からなる水性ガムは、調製されるインキが前記

(2) タイプのペンに適用されるか、或いは前記(3)タイプのペンに適用されるかによって、それぞれに適したインキ粘度になるよう添加量が調節されるが、いずれの場合でも全インキ組成中、0.1乃至3重量%の範囲で用いられる。

【0008】サイクロデキストリンは、主としてパール顔料の分散安定化剤として用いられる。サイクロデキストリンは α -サイクロデキストリン、 β -サイクロデキストリン、 γ -サイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリンのいずれでもよく、インキ中で顔料粒子を包み込んで、裸の粒子同士が凝結してハードケーキを生成するのを抑制する。前記(2)タイプのペン用のインキは前記(3)タイプのペン用インキに比較してより低粘度であるので、ペン内のインキのパール顔料の沈降は経時により徐々に進行するが、前記サイクロデキストリンに包み込まれた顔料粒子は、長期間経時後も軽い攪拌(ペンの振とうによる攪拌用ボールでのインキの攪拌)で顔料が再分散される程度の凝集状態に留まる。これらサイクロデキストリンは全インキ組成中、0.5乃至10重量%、好ましくは1乃至7重量%の範囲で用いられる。

【0009】ポリオキシエチレンモノエーテル燐酸エステル系界面活性剤は水性インキに潤滑性を付与するためのものであり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸モノエステル及び/又はジエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル燐酸モノエステル及び/又はジエステル、及びそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩等から選ばれ、全インキ組成中、0.1乃至5重量%の範囲で用いられる。

【0010】インキの乾燥抑制、特にペン先での乾燥を抑制するために用いられる保湿剤はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、ジメチルスルフォオキシド等の難揮発性の水溶性有機溶剤から選ばれる。これら難

揮発性の水溶性有機溶剤は、全インキ組成中5乃至30重量%の範囲で用いられる

【0011】筆跡の金属光沢をより強調するために添加されるアルミニウム粉顔料は、平均粒子径3~30 μ m、好ましくは5~20 μ mのアルミニウムの鱗片状粒子であり、水との反応を抑えるための燐酸処理品又はダイマー酸処理品がミネラルターペン等の炭化水素溶媒で潤滑されたペーストの状態で提供されるものが使用される。尚、アルミニウム粉自体はリーフィングタイプ及びノンリーフィングタイプのいずれであってもよい。アルミニウム粉顔料は全インキ組成中、固形分換算で0.1乃至5重量%の範囲で用いられる。

【0012】その他、必要に応じて防腐剤、防錆剤、界面活性剤、水溶性ポリマー、pH調節剤等の添加剤が少量添加されてもよい。

【0013】一般にボールペンに用いられるペン体は、先端にペンポイントとなるボールと該ボールを回転自在に抱持する座部と該座部に連通するインキ通路を備えたソケットからなる構造であり、本発明の水性インキ組成物が適用される前記(2)及び(3)タイプのペンに用いられるボールペン体も当然のことながら前記構造と同様であるが、ボールと座部面との間隙の寸法関係は、前記(2)タイプのペンのペン体ではボール赤道面と座部面との間隙を10 μ m以上、ボールペン体軸方向のボールの遊び間隙を30 μ m±10 μ m程度に設定した、比較的のボールと座部面との間隙の大きいものが好適に用いられる。一方、前記(3)タイプのペンのペン体については、ボール赤道面と座部面との間隙を10 μ m乃至15 μ m程度に設定したものが好適に用いられる。

【0014】
【発明の実施の形態】本発明の水性インキ組成物は、容器に所定量の水、保湿剤及びサイクロデキストリンを投入し、攪拌機にて均質になるまで攪拌し、次いで顔料分散体及びその他添加剤を加えて充分攪拌する。次に予め調製された水性ガムの水性ペーストを添加して均質になるまで攪拌を続ける。その後、パール顔料又はアルミニウム粉顔料が添加される場合にはパール顔料及びアルミニウム粉ペーストと水を1:1の割合で混合したものとを加えて得られる混合体を、ディスパーにかけて1時間分散処理してインキ化される。

【0015】
【実施例】表1に実施例インキと、前記製造方法に準じて調製された比較例インキの組成を示す。ここで、実施例1乃至3及び比較例1乃至3は前記(2)タイプのペン用に調製されたインキであり、実施例4, 5及び比較例4, 5は前記(3)タイプのペン用に調製されたインキである。また、比較例1, 2及び4は、それぞれ実施例1, 2及び4のインキ組成よりサイクロデキストリンを除いた組成であり、比較例3及び5はそれぞれ特開平50-8143809及び特開平7-118592に記載の

タイプのインキ組成である。

【0016】

*【表1】

*

原 料	注	実 施 例					比 較 例				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
パール顔料	①	6			5	5	6			5	10
	②		6					6			
	③			5							
	④							13			
着色顔料分散体	⑤	10					10				
	⑥		2					2	3		
	⑦			3							
	⑧				3	3				3	
水性ガム分散体	⑨	10			27.5	30	10			27.5	
	⑩		20	20				20			50
樹脂ミルション	⑪							50			
サイクロデキストリン	⑫	5			5	5					
	⑬		5	5							
潤滑剤	⑭	1	1	1	1	1	1		1		
	⑮									1	
アルミ粉ペースト	⑯		1		1	1		1		1	
	⑰			1							
保湿剤	⑲	10	10	10	8	8	10	10	10	8	10
	⑳	10	10	10	8	8	10	10		8	10
その他添加剤	㉑		0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	
	㉒	0.5					0.5				0.1
水	-	48.5	44.7	44.7	41.2	38.7	53.5	49.7	23.7	46.2	18.9

表中の組成の数値は重量部で表わされている。表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

- (1) イリオジン 201 ルチル フайн ゴールド
(メルク・ジャパン(株)商品名、平均粒子径 5~25 μm)
- (2) イリオジン 231 ルチル フайн グリーン
(メルク・ジャパン(株)商品名、平均粒子径 5~25 μm)
- (3) イリオジン 211 ルチル フайн レッド
(メルク・ジャパン(株)商品名、平均粒子径 5~25 μm)
- (4) イリオジン 111 ルチル フайн サティン
(メルク・ジャパン(株)商品名、平均粒子径 1.5 μm 以下)
- (5) サンダイスーパーイエローGSN(山陽色素
(株)商品名)
C. I. ピグメントイエロー18重量%、及びノニオン
性界面活性剤7.5重量%を含む水性顔料分散体

※(6) 平均粒子径0.11 μm の緑色顔料(C. I. ピグメントグリーン36)20重量%、及びアクリル系樹脂18重量%を含む水性顔料分散体

(7) 平均粒子径0.14 μm の赤色顔料(C. I. ピグメントレッド17)20重量%、及びアクリル系樹脂10重量%を含む水性顔料分散体

(8) 黄色顔料(C. I. ピグメントイエロー83)40.0重量%、ノニオン性界面活性剤7.5重量%を含む水性顔料分散体

(9) 2%レオザン(三晶(株)商品名、サクシノグリカン)水性分散体

(10) 2%ケルコゲル(大日本製薬(株)商品名、キサンタンガム)水性分散体

(11) モビニール970(ヘキスト合成(株)商品名)
スチレン-アクリル共重合体樹脂エマルション、固形分50.0%、樹脂のガラス転移温度102°C

(12) デキシーパールK-100(塩水港製糖(株)商
品名)

※50 品名)

全サイクロデキストリン量98%以上、内 α -サイクロデキストリン量70%以上

(13) イソエリートP (塩水港製糖(株)商品名)

全サイクロデキストリン量80%以上、内マルトシルサイクロデキストリン量50%以上

(14) プライサーフM208B (第一工業製薬(株)商品名)

ポリオキシエチレンモノエーテル磷酸エステル塩系界面活性剤

(15) ノイゲンE A-160 (第一工業製薬(株)製ノニオン界面活性剤)

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB 16)

(16) アルミニウムペーストWX7830 (東洋アルミニウム(株)商品名)

加熱残分 56%

(17) アルミニウムペーストWB0230 (東洋アルミニウム(株)商品名)

ミネラルターペン 30%, 加熱残分 65%

(18) エチレングリコール

(19) グリセリン

(20) 防腐剤 (トップサイド280, (株)バーマケム・アジア商品名)

(21) 防腐剤 (プロキセルX1.2, ゼネカ(株)商品名)

【0017】得られた試料インキについて、下記の試験を行った。

(イ) 粘度の測定

20°C+2°Cに設定された恒温室内に1日放置された試料インキについて、EL型粘度計(株式会社東京計器製)でコーンロータ(3°コーンXR9.7)を用い、

1 rpm, 10 rpm, 100 rpmの3条件での粘度*

試験項目	実施例					比較例				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
粘度 mPa·s	1 rpm	1003	2200	2042	8272	9064	1232	1971	—	5808 9909
	10 rpm	185	389	387	1074	1170	217	375	12.3	752 1397
	100 rpm	36	72	73	174	—	47	68	9.7	111
筆跡の色調	金色	メタリックグリーン	銅色	金色	金色	金色	メタリックグリーン	メタリックグリーン	金色	漆金
筆記性能	初期	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	上向1ヶ月	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	下向1ヶ月	○	○	○	○	○	×	×	×	×

表中の筆跡の色調の項の「メタリックグリーン」の表示は、メタリックグリーンの色調を表している。表中の評価の記号の内容は以下のとおり。

初期筆記性能

○: 滑らかに筆記できる

△: 筆跡が途切れがち

*を測定した。

(イ) 筆記性能

実施例1~3及び比較例1~3の各試料インキを下記構成の前記(2)タイプのペンに所定量充填して、試料ペニ群とした。実施例4, 5及び比較例4, 5の各試料インキを下記構成の前記(3)タイプのペンに所定量充填して、試料ペニB群とした。

試料ペニA

軸筒は軟質のポリエチレン製の有底円筒体であり、内部にインキ攪拌用の鋼球が収容されており、開口端外側にねじ山が形成されていて、先端にØ7mmの超硬合金ボールが抱持されたステンレススチール製のソケットからなるペニ体を保持したペニホルダーが前記ねじ山に螺着された構造。

試料ペニB

ポリプロピレン製パイプの一端に、Ø5mmの超硬合金ボールを抱持したステンレススチール製ソケットからなるペニ体を嵌着した筆記体を軸筒に嵌挿してなる構造。前記パイプ内に充填されたインキ柱の開放端にはシリコーングリス系インキ追従体を載置した。

【0017】各試料インキ当たり各2本の試料ペニを準備し、紙面に筆記して初期筆記性能を調べた後、1本をペニ先上向きのスタンド状態、残りの1本をペニ先下向きのスタンド状態で1ヶ月間静置させておいた。経時後、試料ペニAについては、筆記にあたりペニを上下振とうさせて、試験前と同様の筆記ができるよう回復するまでに要するペニの振とう回数を測定し、試料ペニBについては、そのまま紙面に筆記して筆記できるか否かを調べた。

【0018】以上の試験結果を表2に示す。

【表2】

試験項目	実施例					比較例				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
粘度 mPa·s	1 rpm	1003	2200	2042	8272	9064	1232	1971	—	5808 9909
	10 rpm	185	389	387	1074	1170	217	375	12.3	752 1397
	100 rpm	36	72	73	174	—	47	68	9.7	111
筆跡の色調	金色	メタリックグリーン	銅色	金色	金色	金色	メタリックグリーン	メタリックグリーン	金色	漆金
筆記性能	初期	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	上向1ヶ月	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	下向1ヶ月	○	○	○	○	○	×	×	×	×

※経時筆記性能

(1) 試料ペニA群(実施例1~3及び比較例1~3のインキを充填したペニ)

試験前と同様に筆記でき、初期と同等の色調の筆跡が得られるよう回復するまでに要する試料ペニの上下振とう

※50 5回を1サイクルとして、サイクル数で評価した。

○: 0~2サイクル

△: 3~5サイクル

×: 筆記不能

(2) 試料ペンB群(実施例4, 5及び比較例4, 5の
インキを充填したペン)

○: 初期と同様に筆記可能

×: 筆記不能

【0019】

【発明の効果】本発明のボールペン用水性金属光沢色イ

ンキ組成物は、比重が大きくインキ中で沈降しがちなバ
ール顔料を、主としてサイクロンデキストリンのインキ中

10

で顔料粒子を包み込んで、裸の粒子同士が凝結してハ
ードケーキを生成するのを抑制する作用により分散状態が維
持され、また、比較的低粘度のインキが適用される前記

(2) タイプのペン用のインキとしても、長期間のペン
の放置によりペン内のインキのパール顔料の沈降は経時
により徐々に進行するが、前記サイクロンデキストリンに
包み込まれた顔料粒子は、長期間経時後も軽い攪拌(ペ
ンの振とうによる攪拌用ボールでのインキの攪拌)で顔
料が再分散される程度の凝集状態に留まるので、実質的
に顔料が均一に分散されたインキとして筆記される。